

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-057471 ✓

(43)Date of publication of application : 02.03.1999 ✓

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/94

B01J 33/00

(21)Application number : 09-226891 ✓

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 22.08.1997 ✓

(72)Inventor : MIYAKE KEIJI  
MIYOSHI NAOTO

### (54) RH COMPOSITE OXIDE CATALYST

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an Rh composite oxide catalyst improved in high- temperature stability to have an excellent cleaning property for providing a heat-resisting property with increase of exhaust gas temperature particularly in the Rh composite oxide catalyst.

**SOLUTION:** The composite oxide consists of a component represented by the formula,  $A_1\text{-XBXRhO}_3$  (where A is trivalent metallic elements, B is divalent metallic elements, and  $0.1 \leq X$ ). In the composite oxide catalyst, A, the trivalent metallic elements, are one kind or one or more kinds selected from the group of La, Ce, and Nd and B, the divalent metallic elements, are one kind or two or more kinds selected from the group of Mg, Ca, Sr, and Ba.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP.11-057471.A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS  
EXAMPLE

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] For a trivalent metallic element and B, as a general formula of a multiple oxide,  $A_1-X B_X RhO_3$ , however A are Rh multiple oxide catalyst which is a divalent metallic element and is characterized by consisting of a presentation shown by  $0.1 \leq X$ .

[Claim 2] Rh multiple oxide catalyst characterized by for the trivalent metallic element A being a kind or two sorts or more in La, Ce, and Nd, and the divalent metallic element B being a kind or two sorts or more in Mg, calcium, Sr, and Ba in claim 1.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to Rh multiple oxide catalyst which has the purification property which has improved high temperature oxidation stability and was excellent, in order to give the thermal resistance accompanying the rise of exhaust gas temperature about Rh multiple oxide catalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, catalysts for emission gas purification, such as an automobile, are considered as that noble metals, such as Pt-Pd-Rh, are independent as a catalyst component, or the configuration which combines, is used and was usually supported by catalyst support. Pt which is generous still in resource in this compared with Rh occupies the mainstream.

[0003] However, Pt oxidizes in hot lean atmosphere and has the problem to which surface area decreases by sintering and the activity as a catalyst component falls remarkably. Furthermore, Europe step III By correspondence to exhaust air toughening of regulations of regulation,  $\lambda = 1$  regulation, etc., since an exhaust-gas temperature rises, the heat-resistant improvement in a catalyst is demanded. The present Pt/aluminum2 O3 The purification engine performance cannot fall remarkably under the lean atmosphere in an elevated temperature, and it cannot be satisfied with a system catalyst of this. It is thought that this reason also originates in sintering of Pt.

[0004] On the other hand, about Rh, it is Rh multiple oxide ( $\text{LaRhO}_3$ ) as well-known reference in a journal, OBU, physicalness, chemistry (J. Phys.Chem.90 a volume, 1986, and page 791) or a journal, OBU, and KYATARIISU (J. Catal.103 volume, 1987, page 407). Although indicated, As for evaluation of the purification engine performance, only the property in about 200 degrees C or less is shown, and the behavior of Rh multiple oxide about high thermal resistance etc. is not indicated. Moreover, the purification engine performance tends to change with temperature, and the problem of decomposing if the gas of reducibility is contained so much in exhaust gas generates it. That is, in actual motor exhaust, it will become easy to decompose by elevated-temperature reducing atmosphere, and the problem of it becoming impossible for the elevated-temperature endurance which is an original aim to fully demonstrate will exist.

[0005] On the other hand, as a heat-resistant catalyst, even if it makes a perovskite multiple oxide contain Rh, since there is a property that a perovskite mold multiple oxide also begins decomposition in the field in which exhaust gas temperature exceeds 900 degrees C, the way things stand, it cannot be used. For this reason, development of the catalyst in which emission gas purification sufficient also in a field in which the temperature of exhaust gas exceeds 1000 degrees C under the situation of going up sharply, by various emission control is possible is desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although a quantity heatproof catalyst will become important from now on since exhaust gas temperature rises in connection with an engine high increase in power, the purpose of this invention Since a limitation is in the thermal resistance with the existing emission-gas-purification catalyst, excel in the purification engine performance and the multiple oxide catalyst which is hard to be decomposed by the reducibility gas in exhaust gas is examined. By incorporating Rh during the crystal of a multiple oxide, also in elevated-temperature baking, there is no big and rough-ization of a metal particle, and it is in providing homogeneity with Rh multiple oxide catalyst excellent in the high temperature oxidation stability which carried out detailed distribution. Moreover, other purposes of this invention consider improvement in the emission-gas-purification property of said multiple oxide, and are to offer Rh multiple oxide catalyst which improved stability by optimization of the electronic state in a front face from the combination of the valence electron of the metal which constitutes this.

[0007] Furthermore, another purpose of this invention examines the multiple oxide which excelled the perovskite structure in thermal resistance, and is using a pyrolysis process [ in / for this / the baking process of a divalent and trivalent metal and the raw material compound of Rh ] to offer compoundable Rh multiple oxide catalyst comparatively simple.

[0008]

[Means for Solving the Problem]  $\text{A1-X BX RhO}_3$ , however A are attained by Rh multiple oxide catalyst which a trivalent metallic element and B of the above-mentioned purpose are divalent metallic elements as a general formula of a multiple oxide, and is characterized by consisting of a presentation shown by  $0.1 \leq X$ . Moreover, in the catalyst of said presentation, the trivalent metallic element A is a kind or two sorts or more in La, Ce, and Nd, and the above-mentioned purpose is attained by Rh multiple oxide catalyst characterized by the divalent metallic element B being a kind or two sorts or more in Mg, calcium, Sr, and Ba.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention realizes the multiple oxide catalyst which is excellent in the purification engine performance, and is hard to be decomposed by the reducibility gas in exhaust gas, in order to improve thermal resistance rather than the existing emission-gas-purification catalyst. Therefore, Rh was adopted as a catalytic activity kind, by incorporating Rh during the crystal of a multiple oxide, there is no grain growth also in elevated-temperature baking, and the catalyst which carried out detailed distribution and was excellent in homogeneity at high temperature oxidation stability was able to be acquired. that is, as Rh and a

general formula,  $A_1-X BX RhO_3$  and A come out of and displayed are divalent metallic elements, and a trivalent metallic element and B are shown by  $0.1 \leq X$ . First, the trivalent metal of this invention is explained. This trivalent metal is Rh and a chemical formula  $ARhO_3$ . The multiple oxide expressed is formed and thermal resistance improves. At this time, if a metallic element A is trivalent, what kind of thing is sufficient as it, and the lanthanoids which is easy to form Rh and a multiple oxide in consideration of synthetic temperature and time amount preferably, its aluminum, Y, Fe, Cr, Bi, etc. are desirable.

[0010] Multiple oxide  $ARhO_3$  which consists of the above-mentioned elements A and Rh. If reducibility gas is contained in large quantities in exhaust gas, it will be easy to be decomposed, and in order for Metal Rh to deposit and to form a big and rough particle, the purification engine performance deteriorates. Next, about the divalent metallic element B, the multiple oxide expressed with chemical formula  $A_1-X BX RhO_3$  which permuted some metals A by B is formed, it is hard to be decomposed by reducibility gas, and the stability of this of Rh multiple oxide improves. For the effectiveness, an addition x is 0.1at(s)%. In the following, it is not discovered. [0011] Thus, if a part of metallic element A is permuted by B, the emission-gas-purification engine performance improves and the effectiveness is proportional to the amount of permutations. Thus, it is + when a part of trivalent metallic element A is permuted by the divalent metallic element B as one of the reasons whose purification engine performance improves. A part of trivalent Rh is +. Tetravalent low spin site (low orbital position of the valence electron) Rh. It becomes and is  $Rh+4$  at this time. An amount will be proportional to the amount of permutations. For this reason, it thinks for a surface electronic state to change. This is considered because the phenomenon similar to doing the operation fixed to a base material which is accepted in the low-molecular matter or polymeric material in the case of utilizing specific adsorption, the so-called ensemble effect, the ligand effectiveness, etc. has happened. As long as a metallic element B is divalent, what kind of class is sufficient as it. However, an exhaust gas component must be adsorbed as much as possible with low activity energy, and it must choose so that it may be wanting to promote a hydrogen reduction reaction with the ionic radius of the ionic-radius  $\leq$  metallic element B of a metallic element A.

[0012] On the other hand, when synthetic temperature and time amount are taken into consideration, the alkaline earth element which is easy to form a multiple oxide, nickel, Co, Zn, Mn, Pb, etc. are desirable. At this time, a metallic element B is  $ARhO_3$ . It is desirable to add within limits in which the crystal structure does not break, therefore, a content — desirable —  $0.1 \leq x \leq 0.3at\%$  it is. About the catalyst composition approach of this invention, when compounding a divalent and trivalent metal and the various compounds of Rh as a start raw material, it can compound comparatively simple by promoting the surface reaction in the pyrolysis process in an elevated-temperature baking process and this temperature region in that case.

[0013] As desirable synthetic conditions, they are metallic elements A and B. And the mixture of the carbonate of Rh, a sulfate, a nitrate, a hydroxide, a chloride, and an oxide is calcinated in atmospheric air on 1000–1300 degrees C and the conditions of 24 hours or more. More preferably, it is a process in the middle of baking, and if an in-between compost is mashed, a reaction is promoted more and Rh multiple oxide as an end product can be compounded in a short time. In addition, the effectiveness of this invention is +3 in addition to Rh except the below-mentioned example. \*\* and +4 Also in Ir which can become \*\*, and Ru, the same effectiveness is expectable. Moreover, with this invention catalyst, while excelling in sulfur-proof poisoning nature, generation of sulfate is controlled. For Metal Rh, this is  $SO_2$  to which it stuck. Since it is easy to \*\*\*, and it excels in sulfur-proof poisoning nature compared with Pt etc., it depends. That is, Rh multiple oxide is  $SO_2$  to which it sticks compared with Metal Rh since Metal Rh serves as ion ( $Rh+3$ ,  $Rh+4$ ). An amount decreases. Consequently, Metal Pt and Metal Rh are excelled in sulfur-proof poisoning nature, and it becomes possible to control generation of sulfate. This invention is further explained in full detail according to an example below.

[0014]

[Example]

Rh 2O<sub>3</sub> mashed with the mortar as an example of example 1 this invention : 0.0351 mols, La 2O<sub>3</sub> : 0.0316 mols, SrCO<sub>3</sub> : 0.0070 mols Mixture was calcinated on condition that 1200 degree-Cx24hr in atmospheric air. After baking, it mashes with a mortar further and is 1200 degree-Cx120hr again. Catalyst A:La0.9 Sr0.1 RhO<sub>3</sub> which is calcinated and is shown in Table 1 It produced. Furthermore, Rh 2O<sub>3</sub>, La 2O<sub>3</sub>, and SrCO<sub>3</sub> The mixture into which the amount was changed was calcinated on condition that 1200 degree-Cx12hr in atmospheric air. It mashes with a mortar after baking and is 1200 degree-Cx120hr again. It calcinated and the catalysts B and F shown in Table 1 were produced.

[0015] Next, Rh 2O<sub>3</sub> mashed with the mortar : 0.0345 mols, La 2O<sub>3</sub> : 0.0311 mols, Ba (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : 0.0069 mols Mixture was calcinated on condition that 1200 degree-Cx12hr in atmospheric air. It mashes with a mortar after baking and is 1200 degree-Cx120hr again. Catalyst C:La0.9 Ba0.1 RhO<sub>3</sub> which is calcinated and is shown in Table 1 It produced. Furthermore, Rh 2O<sub>3</sub> mashed with the mortar : 0.0357 mols, La 2O<sub>3</sub> : 0.0321 mols, CaCO<sub>3</sub> : 0.0070 mols Mixture was calcinated on condition that 1200 degree-Cx12hr in atmospheric air. It mashes with a mortar after baking and is 1200 degree-Cx120hr again. Catalyst D:La0.9 calcium0.1 RhO<sub>3</sub> which is calcinated and is shown in Table 1 It produced.

[0016] Moreover, Rh 2O<sub>3</sub> mashed with the mortar : 0.0345 mols, La 2O<sub>3</sub> : 0.0345 mols Mixture was calcinated on condition that 1200 degree-Cx24hr in atmospheric air. It mashes with a mortar after baking and is 1200 degree-Cx120hr again. It calcinated and catalyst E:LaRhO<sub>3</sub> shown in Table 1 was produced. The following conditions estimated the emission-gas-purification engine performance for the catalyst acquired as mentioned above.

gas presentation: — 1000ppmCO+200ppmC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+ — 250ppmNO+7.3% O<sub>2</sub>+6.7%CO<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub> O/balanceN<sub>2</sub> gas-space-velocity: — 150,000 cc. and g-1-h-1 temperature: It evaluated as 100 – 500 \*\*.

The result of the above evaluation trial is collectively shown in Table 1.

[0017]

[Table 1]

		触 媒	50%浄化率温度 (℃)		安定性
			CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	
発明例	1	A La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> RhO <sub>3</sub>	273	324	○
	2	B La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> RhO <sub>3</sub>	262	320	○
	3	C La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> RhO <sub>3</sub>	267	318	○
	4	D La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> RhO <sub>3</sub>	276	325	○
比較例	5	E LaRhO <sub>3</sub>	315	352	×
	6	F La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> RhO <sub>3</sub>	316	354	×

[0018] They are CO and C three H6 as emission-gas-purification engine performance. The rate temperature of purification is shown in Table 1 50%. In this table, No.1-4 which are this invention showed the outstanding emission-gas-purification engine performance. Moreover, it turns out that the emission-gas-purification engine performance is inferior in No.5 of the example of a comparison compared with this invention since it is few, the addition of Sr, or.

Example 2 this example estimated the stability of Rh multiple oxide for the catalyst shown in the above-mentioned table 1 on the below-mentioned durable conditions. As evaluation after the durability, the existence of disassembly of Rh multiple oxide was investigated according to the X diffraction. At this time, stability is displayed by good (O), the case where it does not accept is displayed for the case where the diffraction peak of Metal Rh is not accepted, badly (x), and an evaluation result is shown. gas presentation: — 1000ppmCO+670ppmC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+ — 250ppmNO+7.3% O<sub>2</sub>+6.7%CO<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub> O/balanceN<sub>2</sub> gas-space-velocity: — 150,000 cc. and g-1-h-1 temperature, Time amount: 500 \*\*x1hr [0019] The obtained result is collectively shown in Table 1. The diffraction peak of Metal Rh was not accepted for No.1-4 which are this invention from this table. Moreover, since No.5 of the example of a comparison did not have Sr, and No.6 had few additions of Sr, it decomposed and the diffraction peak of Rh was accepted. [0020]

[Effect of the Invention] Reducibility gas is hard to decompose Rh multiple oxide of this invention by combining a divalent and trivalent metal, and big and rough-ization of the catalytic activity kind of particle is inhibited, and it excels in hot stability, and the manufacture can adopt a comparatively simple synthetic approach. Furthermore, this invention catalyst controls generation of the sulfate by poisoning, and its stability improves further while it is excellent in the sulfur-proof poisoning nature in exhaust gas.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-57471

(43)公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51)IntCl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58 Z A B
B 0 1 D 53/94		33/00 B
B 0 1 J 33/00		B 0 1 D 53/36 1 0 4 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-226691

(22)出願日 平成9年(1997) 8月22日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 三宅 慶治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(72)発明者 三好 直人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 R h複合酸化物触媒

(57)【要約】

【課題】 本発明は、R h複合酸化物触媒に関し、特に排気ガス温度の上昇にともなう耐熱性を付与するために、高温安定性を改善し優れた浄化特性を有するR h複合酸化物触媒を提供する。

【解決手段】 複合酸化物の一般式として、 $A_{1-x}B_xRhO_3$ 、但しAは3価の金属元素、Bは2価の金属元素であって、かつ0. 1 $\leq$ Xで示される組成からなることを特徴とし、また前記複合酸化物触媒において3価の金属元素AがLa, Ce, Ndのうち一種または二種以上であって、2価の金属元素BがMg, Ca, Sr, Baのうち一種または二種以上であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複合酸化物の一般式として、 $A_{1-X}B_XRhO_3$ 、但しAは3価の金属元素、Bは2価の金属元素であって、かつ $0.1 \leq X$ で示される組成からなることを特徴とするRh複合酸化物触媒。

【請求項2】 請求項1において、3価の金属元素AがLa, Ce, Ndのうち一種または二種以上であって、2価の金属元素BがMg, Ca, Sr, Baのうち一種または二種以上であることを特徴とするRh複合酸化物触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Rh複合酸化物触媒に関し、特に排気ガス温度の上昇にともなう耐熱性を付与するために、高温安定性を改善し優れた浄化特性を有するRh複合酸化物触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、自動車等の排ガス浄化用触媒は、触媒成分としてはPt・Pd・Rhなどの貴金属が単独あるいは組み合わせられて用いられており、通常、触媒担体に担持された構成とされている。この中で、Rhに比べまだ資源的に余裕のあるPtが主流を占めている。【0003】しかし、Ptは高温のリーン雰囲気中で酸化され、シントリングにより表面積が減少して触媒成分としての活性が著しく低下してしまう問題がある。さらに、欧州ステップIII規制や $\lambda=1$ 規制等の排気規制強化への対応により、排気温度が上昇するため、触媒の耐熱性向上が要求されている。現行のPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒では、高温でのリーン雰囲気下で著しく浄化性能が低下し、これを満足することはできない。この理由もPtのシントリングに起因すると考えられる。

【0004】一方、Rhについては、公知文献として、例えば、ジャーナル、オブ、フィジカル、ケミストリー(J. Phys. Chem. 90 巻、1986年、頁791)またはジャーナル、オブ、キャタリシス(J. Catal. 103巻、1987年、頁407)等には、Rh複合酸化物(LaRhO<sub>3</sub>)が記載されているが、その浄化性能の評価は約200℃以下での特性のみ示されており、高耐熱性についてのRh複合酸化物の挙動等は記載されていない。また、浄化性能は温度とともに変化する傾向にあり、排ガス中に還元性のガスが多量に含まれると分解してしまうといった問題が発生する。すなわち、実際の自動車排気ガス中では、高温還元雰囲気中で分解し易くなり、本来の狙いである高温耐久性が十分に発揮できなくなるといった問題が存在することになる。

【0005】一方、耐熱性触媒として、ペロブスカイト複合酸化物にRhを含有させたとしても、排ガス温度が900℃を超える領域ではペロブスカイト型複合酸化物でも分解を始める特性があるためこのままでは使用できない。このため、各種排ガス規制によって、排ガスの温

度が大幅に上昇している状況下で、1000℃を超えるような領域でも十分な排ガス浄化が可能な触媒の開発が望まれている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エンジンの高出力化に伴って排気ガス温度が上昇するため、今後高耐熱触媒が重要となって来るが、既存の排ガス浄化触媒ではその耐熱性に限界があるので、浄化性能に優れた排ガス中の還元性ガスで分解され難い複合酸化物触媒を検討し、Rhを複合酸化物の結晶中に取り込むことにより高温焼成においてもメタル粒子の粗大化がなく、均一に微細分散した高温安定性に優れたRh複合酸化物触媒を提供することにある。また、本発明の他の目的は、前記複合酸化物の排ガス浄化特性の向上を検討し、これを構成する金属の価電子の組み合わせから表面での電子状態の最適化によって安定性を向上したRh複合酸化物触媒を提供することにある。

【0007】さらに、本発明の別の目的は、ペロブスカイト構造より耐熱性に優れた複合酸化物を検討し、これを2価および3価の金属とRhの原料化合物の焼成過程における熱分解工程を利用して、比較的簡便に合成可能なるRh複合酸化物触媒を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、複合酸化物の一般式として、 $A_{1-X}B_XRhO_3$ 、但しAは3価の金属元素、Bは2価の金属元素であって、かつ $0.1 \leq X$ で示される組成からなることを特徴とするRh複合酸化物触媒によって達成される。また、上記の目的は、前記組成の触媒において、3価の金属元素AがLa, Ce, Ndのうち一種または二種以上であって、2価の金属元素BがMg, Ca, Sr, Baのうち一種または二種以上であることを特徴とするRh複合酸化物触媒によっても達成される。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、既存の排ガス浄化触媒よりも耐熱性を改善するために、浄化性能に優れ、かつ排ガス中の還元性ガスで分解されにくい複合酸化物触媒を実現するものである。そのため触媒活性種としてRhを採用し、複合酸化物の結晶中にRhを取り込むことにより高温焼成においても粒成長なく、均一に微細分散した高温安定性に優れた触媒を得ることができた。すなわち、Rhと一般式として、 $A_{1-X}B_XRhO_3$ 、で表されるAは3価の金属元素、Bは2価の金属元素であって、かつ $0.1 \leq X$ で示されるものである。まず、本発明の3価の金属について説明する。この3価の金属はRhと化学式 $ARhO_3$ で表される複合酸化物を形成し、耐熱性が向上する。この時金属元素Aは3価であれば、いかなる種類のものでもよく、好ましくは合成温度・時間を考慮して、Rhと複合酸化物を形成し易いランタノイド元素、Al, Y, Fe, Cr, Bi等が望まし



い。

【0010】上記元素AとRhからなる複合酸化物 $ARhO_3$ は、排ガス中に還元性ガスが大量に含まれると分解され易く、メタルRhが析出して粗大粒子を形成するため浄化性能が劣化する。次に2価の金属元素Bについては、これは金属Aの一部をBで置換した化学式 $A_{1-x}B_xRhO_3$ で表される複合酸化物を形成し、還元性ガスで分解され難く、Rh複合酸化物の安定性が向上する。その効果は、添加量xが0.1at%未満では発現しない。

【0011】このように金属元素Aの一部をBで置換すると排ガス浄化性能が向上し、その効果は置換量に比例する。このように浄化性能が向上する理由の一つとして、3価の金属元素Aの一部を2価の金属元素Bに置換すると、+3価のRhの一部が、+4価のロースピンスイト(価電子の低軌道位置)Rhとなり、この時のRh<sup>+</sup>量は、置換量に比例することになる。このため表面の電子状態が変化するためと考えられる。このことは、特異的な吸着を活用する場合の低分子物質または高分子物質に認められるような支持体に固定する作用を及ぼすこと、所謂アンサンブル効果、リガンド効果等に類似した現象が起こっているためと考えられる。金属元素Bは2価であれば、いかなる種類でもよい。ただし、排ガス成分を出來るだけ低活性エネルギーで吸着し、水素還元反応を促進させるために、金属元素Aのイオン半径 $\leq$ 金属元素Bのイオン半径となるように選択しなければならない。

【0012】一方、合成温度・時間を考慮すると、複合酸化物を形成し易いアルカリ土類元素、Ni、Co、Zn、Mn、Pb等が望ましい。この時、金属元素Bは、 $ARhO_3$ の結晶構造が壊れない範囲内で添加することが望ましい。そのため含有量は好ましくは、 $0.1 \leq x \leq 0.3at\%$ である。本発明の触媒合成方法については、2価および3価の金属ならびにRhの各種化合物を出発原料として合成する場合に、その際の高温焼成過程における熱分解工程とこの温度域での表面反応を促進させることによって、比較的簡便に合成可能である。

【0013】好ましい合成条件として、金属元素A、BおよびRhの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、水酸化物、塩化物、酸化物の混合物を、大気中において1000~1300℃、24時間以上の条件で焼成するものである。より好ましくは、焼成の途中工程で、中間的合成物をすり潰すと、より反応が促進されて短時間で最終生成物としてのRh複合酸化物が合成できる。なお、本発明の効果は後述の実施例以外でも、すなわちRh以外に、+3価と+4価になり得るIr、Ruにおいても同様の効果が期待できる。また、本発明触媒では、耐硫黄被毒性に優れるとともに、サルフェートの生成を抑制する。これは、メタルRhは、吸着し

\*た $SO_2$ が脱離し易いため、Pt等と比べて耐硫黄被毒性に優れているためによる。すなわち、Rh複合酸化物は、メタルRhがイオン( $Rh^{3+}$ 、 $Rh^{4+}$ )となるため、メタルRhと比べて吸着する $SO_2$ 量が減少する。その結果、メタルPt、メタルRhより耐硫黄被毒性に優れ、サルフェートの生成を抑制することが可能となる。以下に本発明について実施例によってさらに詳述する。

#### 【0014】

#### 10 【実施例】

##### 実施例1

本発明の実施例として、乳鉢ですり潰した $Rh_2O_3$  : 0.0351mol、 $La_2O_3$  : 0.0316mol、 $SrCO_3$  : 0.0070molの混合物を、大気中において1200℃×24hrの条件で焼成を行った。焼成後、さらに乳鉢ですり潰し、再度1200℃×120hrの焼成を行い、表1に示す触媒A :  $La_{0.1}Sr_{0.1}RhO_3$ を作製した。さらに、 $Rh_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $SrCO_3$ の量を変えた混合物を、大気中において1200℃×12hrの条件で焼成を行った。焼成後、乳鉢ですり潰し、再度1200℃×120hrの焼成を行い、表1に示す触媒B、Fを作製した。

【0015】次に、乳鉢ですり潰した $Rh_2O_3$  : 0.0345mol、 $La_2O_3$  : 0.0311mol、 $Ba(NiO_2)_2$  : 0.0069molの混合物を、大気中において1200℃×12hrの条件で焼成を行った。焼成後、乳鉢ですり潰し、再度1200℃×120hrの焼成を行い、表1に示す触媒C :  $La_{0.1}Ba_{0.1}RhO_3$ を作製した。さらに、乳鉢ですり潰した $Rh_2O_3$  : 0.0357mol、 $La_2O_3$  : 0.0321mol、 $CaCO_3$  : 0.0070molの混合物を、大気中において1200℃×12hrの条件で焼成を行った。焼成後、乳鉢ですり潰し、再度1200℃×120hrの焼成を行い、表1に示す触媒D :  $La_{0.1}Ca_{0.1}RhO_3$ を作製した。

【0016】また、乳鉢ですり潰した $Rh_2O_3$  : 0.0345mol、 $La_2O_3$  : 0.0345molの混合物を、大気中において1200℃×24hrの条件で焼成を行った。焼成後、乳鉢ですり潰し、再度1200℃×120hrの焼成を行い、表1に示す触媒E :  $LaRhO_3$ を作製した。上記のように得られた触媒を、以下の条件で排ガス浄化性能を評価した。

ガス組成 : 1000ppmCO+200ppmC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+250ppmNO+7.3%O<sub>2</sub>+6.7%CO<sub>2</sub>+5% $H_2O$ /balanceN<sub>2</sub>

ガス空間速度 : 150,000cc · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>

温度 : 100 ~ 500℃として、評価した。

以上の評価試験の結果をまとめて表1に示す。

#### 【0017】

#### 【表1】

		触 媒	50%浄化率温度 (°C)		安定性
			CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
発明例	1	A La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> RhO <sub>3</sub>	273	324	○
	2	B La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> RhO <sub>3</sub>	262	320	○
	3	C La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.1</sub> RhO <sub>3</sub>	267	318	○
	4	D La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.1</sub> RhO <sub>3</sub>	276	325	○
比較例	5	E LaRhO <sub>3</sub>	315	352	×
	6	F La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.05</sub> RhO <sub>3</sub>	316	354	×

【0018】排ガス浄化性能としてCOおよびC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の50%浄化率温度を表1に示す。この表において本発明であるNo. 1～4は、優れた排ガス浄化性能を示した。また、比較例のNo. 5はSrの添加量が少ないため、本発明と比べて排ガス浄化性能が劣っていることがわかる。

#### 実施例2

本実施例では上記の表1に示す触媒を、後述の耐久条件でRh複合酸化物の安定性を評価した。その耐久後評価として、X線回折によりRh複合酸化物の分解の有無を調査した。この時、メタルRhの回折ピークが認められなかった場合を安定性を良(○)、認められなかった場合を不良(×)で表示して評価結果を示す。

ガス組成: 1000ppmCO+670ppmC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+250ppmNO+7.3%O<sub>2</sub>+6.7%CO<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub>O/balanceN<sub>2</sub>

ガス空間速度: 150,000cc · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>

\* 温度, 時間: 500 °C × 1hr

【0019】得られた結果を表1にまとめて示す。この表から本発明であるNo. 1～4は、メタルRhの回折ピークは認められなかった。また、比較例のNo. 5はSrがないため、No. 6はSrの添加量が少ないため、分解してRhの回折ピークが認められた。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明のRh複合酸化物は、2価と3価の金属を組み合わせることによって還元性ガスで分解し難く、その触媒活性種の粒子の粗大化を抑止して高温における安定性に優れ、かつその製造は比較的簡便な合成方法を採用することが可能である。さらに、本発明触媒は排ガス中における耐硫黄被毒性に優れるとともに、被毒によるサルフェートの生成を抑制し、さらに安定性が向上する。